



(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK  
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

# PATENTSCHRIFT 265 266

Wirtschaftspatent

F. teilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

## A1

(11)	265 266	(44)	22.02.89	Int.Cl. <sup>4</sup>	
				4(51)	H 01 S 3/20 C 09 B 67/10
(21)	WP H 01 S / 307 325 G	(22)	28.09.87		

(71) Friedrich-Schiller-Universität Jena, August-Bebel-Straße 4, Jena, 6900, DD

(72) Czerney, Peter, Dr.; Haucke, Günter, Doz. Dr.; Jgney, Constanze, DD

(54) Laseraktive Medien für Farbstofflaser

(55) N<sub>2</sub>-Laser, Farbstofflaser, organische Farbstoffe, Borkomplexe, 4-Alkyl-6-aryl-1,3,2-dioxaborine, 4-Alkyl-6-styryl-1,3,2-dioxaborine, Abstimmbereich, Effektivität, Schwellwertenergie, Slope Efficiency  
(57) Die Erfindung betrifft laseraktive Medien für Farbstofflaser des Spektralbereiches von 408 bis 575 nm. Weitere Anwendungsgebiete sind unter anderem die integrierte Optik und Halbleitertechnik sowie die Elektrophotographie, Katalyse, Färb- und Aufzeichnungstechnik. Es sollen Laserfarbstoffe angegeben werden, deren Präparationsaufwand gegenüber dem Stand der Technik wesentlich geringer ist. Aufgabe der Erfindung ist es, einfach und in hoher Reinheit herstellbare laseraktive Medien für Farbstofflaser zu entwickeln, die bei einer geeigneten Pumpwellenlänge absorbieren, photochemisch stabil sind, in bestimmten Lösungsmitteln eine gute Löslichkeit und einen großen Abstimmbereich besitzen und nur geringe Verluste bei der stimulierten Emission zeigen. Erfindungsgemäß werden als laseraktive Medien in einem Lösungsmittel gelöste 4-Alkyl-1,3,2-dioxaborine eingesetzt und zwar Verbindungen der Struktur I und II.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

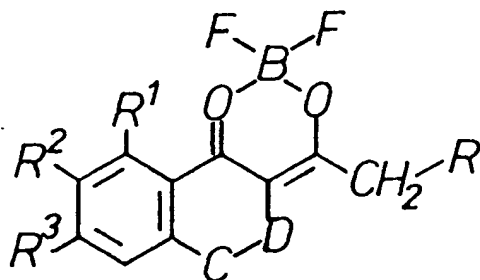


AT&P 2002

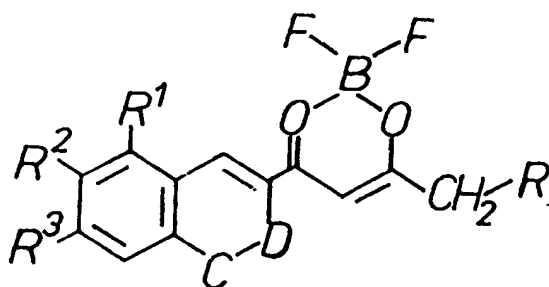
(741) Ag 101-79-1814

**Patentanspruch:**

1. Laseraktive Medien für Farbstofflaser auf der Basis von in Lösung befindlichen 1,3,2-Dioxaborinen, gekennzeichnet dadurch, daß ein verbrücktes 4-Alkyl-6-aryl-1,3,2-dioxaborin der Struktur I



oder ein verbrücktes 4-Alkyl-6-styryl-1,3,2-dioxaborin der Struktur II



wobei R Wasserstoff oder ein Alkylrest und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, einen Alkyl-, oder Aryl-, Heteroaryl- oder heterocycloaliphatischen Rest, eine Hydroxy- oder Alkoxygruppe, eine alkylsubstituierte oder cyclische Aminfunktion oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen einen weiteren aromatischen Ring bilden, sowie -C-D- eine aliphatische Gruppierung -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> eine heteroaliphatische Gruppierung -X-CH<sub>2</sub>- bzw. eine Lacton- oder Thiolactongruppierung -X-CX- mit n = 1, 2 oder 3 und X = O und/oder S bedeuten, in einem Lösungsmittel gelöst ist.

2. Laseraktive Medien nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Lösungsmittel Benzen, Toluol, Methylenchlorid, Methanol, Ethanol oder Acetonitril Verwendung finden.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft laseraktive Medien für Farbstofflaser des Spektralbereiches von 408 bis 575 nm. Sie kann ferner in der integrierten Optik, bei der Transformation von Lichtwellenlängen, der Gewinnung von elektrischer Energie, der Sensibilisierung photographischer Schichten, in der Elektrophotographie, Katalyse, Halbleitertechnik, Färbe- und Aufzeichnungstechnik sowie zur Charakterisierung von Metalloberflächen angewandt werden.

**Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Es ist bekannt, daß mit Lösungen von optischen Aufhellern bzw. Szintillatoren der blaue Bereich des sichtbaren Spektralbereiches mit Laserstrahlung überbrückt werden kann.

Als laseraktive organische Verbindungen werden dabei bevorzugt 7-aminosubstituierte 4-Methylcumarine, unterschiedlich substituierte 1,3-Oxazole oder 1,3,4-Oxadiazole und verschiedene Stilbene verwendet (M. MAEDA: Laser Dyes, Ohmaha Ltd., Tokyo, and Academic Press, Tokyo, Orlando, London, 1984).

Neben dem begrenzten Absorptionsbereich bestehen weitere entscheidende Nachteile vor allem in der komplizierten Präparation und der aufwendigen Reinigung der größtenteils nicht selektiv anfallenden Produkte.

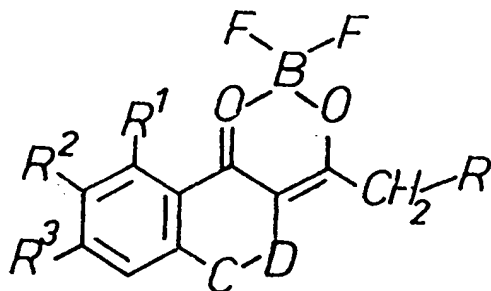
**Ziel der Erfindung**

Die vorliegende Erfindung verfolgt das Ziel, Laserfarbstoffe für den Spektralbereich zwischen 408 und 575 nm anzugeben, die gegenüber dem Stand der Technik einen bedeutend geringeren Präparationsaufwand erfordern und eine sehr hohe Lasereffektivität aufweisen.

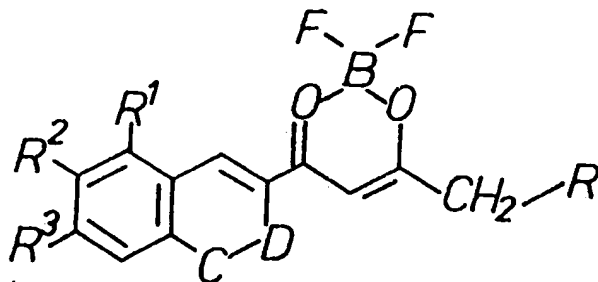
### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einfach und in hoher Reinheit herstellbare laseraktive Medien für Farbstofflaser zu schaffen, die bei einer für Pumpzwecke geeigneten Wellenlänge, beispielsweise im nahen UV bei 337 nm, absorbieren, eine sehr hohe Lasereffektivität zeigen und eine verbesserte photochemische Stabilität aufweisen sowie in bestimmten Lösungsmitteln eine für Laserzwecke ausreichende Löslichkeit und einen großen Abstimmbereich besitzen.

Die Lösung dieser Aufgabe gelingt durch ein laseraktives Medium für Farbstofflaser, welches eine verbrückte 4-Alkyl-1,3,2-dioxaborinogruppe enthält und in einem organischen Lösungsmittel gelöst ist, erfindungsgemäß dadurch, daß ein verbrücktes 4-Alkyl-6-aryl-1,3,2-dioxaborin, und zwar eine Verbindung der Struktur I



oder ein verbrücktes 4-Alkyl-6-styryl-1,3,2-dioxaborin der Struktur II



wobei R Wasserstoff oder ein Alkylrest und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, einen Alkyl-, oder Aryl-, Heteroaryl- oder heterocycloaliphatischen Rest, eine Hydroxy- oder Alkoxygruppe, eine alkylsubstituierte oder cyclische Aminfunktion oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen einen weiteren aromatischen Ring bilden, sowie -C-D- eine aliphatische Gruppierung -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- eine heteroaliphatische Gruppierung -X-CH<sub>2</sub>- bzw. eine Lacton- oder Thiolactongruppierung -X-CX- mit n = 1, 2 oder 3 und X = O und/oder S bedeuten, vorzugsweise in einem Aromaten, wie Benzen oder Toluol oder in einem anderen Lösungsmittel gelöst ist.

Es wurde gefunden, daß die verbrückten 4-Alkyl-1,3,2-dioxaborine vom Typ I und II ausgezeichnete laseraktive Medien für Farbstofflaser des Spektralbereiches von 408 bis 576 nm sind.

Die Präparation der Farbstoffe ist im Unterschied zu den nichtverbrückten Verbindungen einfach und erfolgt durch kurzes Erhitzen der verbrückten Arylmethylenketone bzw. der 3-Acetylcumarine in Acetonhydrid in Gegenwart von Bortrifluorid/Etheral (P. CZERNEY, G. HAUCKE, C. IGNEY und H. HARTMANN, Publikation in Vorbereitung).

### Ausführungsbeispiele

Nachfolgend soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Aus Tabelle 1 sind die nach den nachstehend aufgeführten Bedingungen gefundenen charakteristischen Laserdaten der erfindungsgemäßen laseraktiven Medien, Ausführungsbeispiele 1 bis 7, ersichtlich.

Zur Gewinnung der Laserparameter der Ausführungsbeispiele 1 bis 7 dient folgendes Meßverfahren:

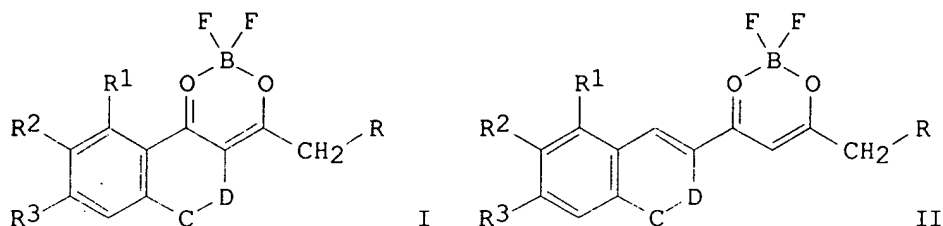
Die Impulse eines mit 1 Hz Folgefrequenz emittierenden Stickstofflasers (Ausgangsenergie 4,3 mW, Halbwertsbreite 6 ns) werden mittels Sammellinse und angrenzender Zylinderlinse, beide aus Quarzglas (Brennweite 200 mm bzw. 100 mm), in die Farbstofflösung fokussiert. Die Konzentration der Farbstofflösung wurde so gewählt, daß maximale Farbstofflaser-Emission erreicht wird (entspricht in der Regel einer Extinktion der Farbstofflösung in einer 10-mm-Küvette bei der Pumpwellenlänge (E<sub>337</sub> = 20-40). Etwa 4 ml dieser Lösung befinden sich in einer optischen Küvette mit 12 mm aktiver Länge, deren entpiegelte Fenster auf 3 Bogensekunden genau zueinander parallel sind und mit dem ebenen Auskoppelspiegel des Laserresonators einen Winkel von 8 Grad einschließen. Der 180 mm lange selektive Laserresonator besteht aus einem schwenkbaren holographischen Gitter in Littrow-Aufstellung (1302 Linien/mm, 1. Ordnung) mit einer Beugungseffektivität von etwa 20% bis 600 nm und dem Auskoppelspiegel mit einem Reflexionsvermögen von 34%. Die Energie des Farbstofflasers wird mit einem gesichteten Pyroempfänger gemessen. Mit einem XY-Schreiber werden die Laserdurchstimmkurven registriert. Zum Bestimmen des Schwellwertes und der Slope Efficiency dienen strahlungsschwächende Filter. Beide Werte werden über eine Auftragung E<sub>out</sub> gegen E<sub>in</sub> bestimmt (Schwellwertenergie: X-Abschnitt, Slope Efficiency: Anstieg der entsprechenden Kurve).

Tabelle 1: Laserparameter der erfindungsgemäßen Dioxaborine I und II

Ausf. Beisp.	Sub- stanz	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	-C-D-	LM	$\lambda_L$ /nm	Effektivität (output/ input) $\eta$ /%	Schwell- wert- energie $W_{\text{th}}$ /mJ	Slope effi- ciency $\eta$ (SL)
1	I	-H	-H	-H	-H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub> CN	408,442,493	11,0	0,60	0,130
2	I	-H	-H	-H	-OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	410,438,469	10,5	0,41	0,116
3	I	-H	-H	-H	-OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	410,432,460	10,1	0,70	0,158
4	I	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub> CN	412,443,470	13,8	0,70	0,166
5	I	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	410,439,469	13,2	0,56	0,154
6	I	-H	-(CH=CH) <sub>7</sub>	-H	-H	-O-CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	480,509,549	10,4	0,49	0,126
7	II	-H	-H	-H	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-O-CO-	CHCl <sub>3</sub>	522,552,575	8,0	0,65	0,073

1990:45278 Document No. 112:45278 Dioxaborine derivative-based active media for dye lasers. Czerney, Peter; Haucke, Guenter; Jgney, Constanze (Friedrich-Schiller-Universitaet, Ger. Dem. Rep.). Ger. (East) DD 265266 A1 19890222, 4 pp. (German). CODEN: GEXXA8. APPLICATION: DD 1987-307325 19870928.

GI



AB The title active media (e.g., for lasing, in the 408-575 nm region) comprise solns. of materials described by the general formulas I and II, in which R1, R2 and R3 are the same or different groups selected from H, alkyl, aryl, heteroaryl or heterocycloaliph. residues, hydroxy or alkoxy groups, and alkyl substituted or cyclic amine functional groups; R1 and R2 in combination may form an addnl. arom. ring; -C-D- is an aliph. -(CH2)n-group, a heteroaliph. -X-CH2- group, or a lactone or thiolactone and/or S); and R is H or an alkyl group. The solvent for the active media may be benzene, toluene, methylene chloride, MeOH, EtOH, or MeCN.

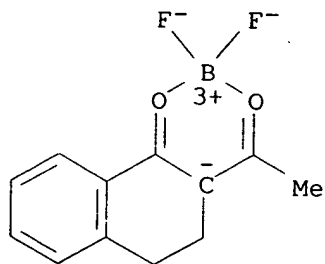
IT 55923-05-2 55923-08-5 119634-41-2

RL: PRP (Properties)

(laser active media for dye lasers from solns. of)

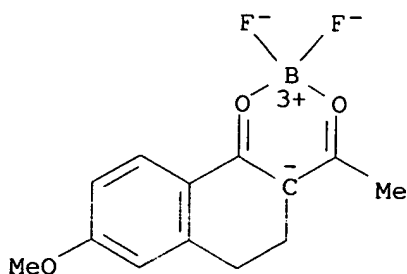
RN 55923-05-2 HCAPLUS

CN Boron, [2-(acetyl-.kappa.O)-3,4-dihydro-1(2H)-naphthalenonato-.kappa.O]difluoro-, (T-4)- (9CI) (CA INDEX NAME)



RN 55923-08-5 HCAPLUS

CN Boron, [2-(acetyl-.kappa.O)-3,4-dihydro-6-methoxy-1(2H)-naphthalenonato-.kappa.O]difluoro-, (T-4)- (9CI) (CA INDEX NAME)



RN 119634-41-2 HCAPLUS